

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-035670**

(43)Date of publication of application : **02.02.2000**

(51)Int.Cl.

G03F 7/075

G02B 5/20

G03F 7/004

G03F 7/027

G03F 7/028

G03F 7/033

(21)Application number : **10-204792**

(71)Applicant : **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **21.07.1998**

(72)Inventor : **HOZUMI SHIGEO**
TANAKA SHIGEKI

(54) **COLORED PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a colored photosensitive resin compsn. hardly to cause the chipping of an image in development by incorporating a pigment, a carboxyl group-contg. copolymer, a photopolymerizable monomer, a photopolymn. initiator, an amine type silane coupling agent and a solvent. **SOLUTION:** A pigment is dispersed in a solvent and a carboxyl-contg. copolymer as a resin binder, a photopolymerizable monomer and a photopolymn. initiator are further incorporated. Other additives are optionally dissolved or dispersed and a small amt. of an amine type silane coupling agent is further added. The pigment is an org. pigment or an inorg. pigment such as iron. The carboxyl-contg. polymer is obtd. by copolymerizing a carboxyl-contg. monomer with other monomer copolymerizable with the carboxyl-contg. monomer. The photopolymerizable monomer is a compd. having a polymerizable carbon-carbon unsatd. bond. e.g. nonyl phenyl carbitol acrylate. The photopolymn. initiator is an acetophenone initiator such as diethoxyacetophenone or a benzoin initiator such as benzoin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-35670

(P2000-35670A)

(43)公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F 7/075	5 0 1	G 0 3 F 7/075	5 0 1 2 H 0 2 5
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 4 8
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 5		5 0 5
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-204792

(22)出願日 平成10年7月21日(1998.7.21)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 穂積 滋郎

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 田中 茂樹

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

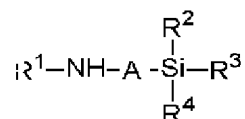
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 樹脂組成物中の顔料濃度が高くなり、硬化に寄与するバインダー樹脂の量が相対的に減少して、塗膜の十分な硬化性が得られにくくなった場合でも、塗膜とガラス基板との間の十分な密着性を保持し、現像時に画素の欠けや剥離が生じにくい着色感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A)顔料、(B)カルボキシル基含有共重合体、(C)光重合性モノマー、(D)光重合開始剤、(E)アミン系シランカップリング剤、及び(G)溶剤を含有する着色感光性樹脂組成物。 アミン系シランカップリング剤は、例えば次式の化合物であり、



ここに、Aは途中にイミノが介在してもよいアルキレン、R¹ は水素又は炭化水素残基、R² 及びR³ は低級アルコキシ、R⁴ は低級アルキル又は低級アルコキシを表す。

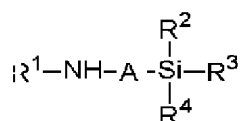
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 顔料、(B) カルボキシル基含有共重合体、(C) 光重合性モノマー、(D) 光重合開始剤、(E) アミン系シランカップリング剤、及び(G) 溶剤を含有することを特徴とする着色感光性樹脂組成物。

【請求項2】顔料(A)が、組成物中の全固形分量を基準に15～60重量%の範囲で存在する請求項1記載の組成物。

【請求項3】顔料(A)が、組成物中の全固形分量を基準に30重量%を超える割合で存在する請求項2記載の組成物。

【請求項4】アミン系シランカップリング剤(E)が、下式



(式中、Aは途中に-NH-が介在してもよいアルキレンを表し、R¹ は水素又は1価の炭化水素残基を表し、R² 及びR³ は互いに独立に低級アルコキシを表し、R⁴ は低級アルキル又は低級アルコキシを表す)で示される化合物である請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】アミン系シランカップリング剤(E)が、組成物全体に対して10～5,000 ppmの範囲で存在する請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線硬化型インキやフォトレジストなどに広く利用されている感光性樹脂組成物の改良に関するものであり、特に、カラー液晶表示装置や撮像素子などに使用される着色画像(画素とも呼ばれる)を形成するためのレジスト組成物に好適な、着色感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】カラー液晶表示装置や撮像素子などにおけるカラーフィルターは通常、ガラスやシリコンウェハーなどの基板上に、赤、緑及び青の三原色画素を形成することにより製造されている。また、これら画素間を遮光するためにブラックマトリックスを設けるのが普通である。そして、これら各色の画素を形成するには、遮光層がパターン形成された基板上に、各色に相当する顔料を含有するレジスト液をスピンコーターにより均一に塗布した後、加熱乾燥(プリベーク)し、その塗膜を露光、現像する方法が採用されており、これらの操作をカラーフィルターに必要とされる色毎に繰り返すことにより、各色の画像を得ている。このようなレジストとして、顔料及びバインダー樹脂とともに、光重合性モノマー及び光重合開始剤を含有する組成物が多く使用されて

いる。また、ブラックマトリックスの形成にも、黒色顔料を含有するレジストを用いることがある。

【0003】赤、緑又は青の三原色画素に相当する顔料を含有するレジストから形成される塗膜には、カラーフィルターの信頼性を確保するため、塗布される基板上のガラス部分及びブラックマトリックス部分との高い密着性が要求される。特に、カラーフィルターの開口部となるガラス部分に対しては、塗膜の接触面積が大きいため、レジスト塗膜が十分な密着力を確保することが非常に重要な性能となる。レジスト塗膜とガラスとの密着力は、レジスト塗膜中に存在する顔料以外の樹脂成分の性質及び塗膜の硬化性に支配されるところが大きい。こうしたなか、特開平8-106163号公報には、レジスト塗膜とガラス基板との密着性を向上させるために、特定のシランカップリング剤を少なくとも2種類組み合わせる用いることが提案されている。

【0004】一方で、最近の液晶ディスプレイの傾向として、従来のノートパソコン用途とは別に、ブラウン管(cathode ray tube, CRT)ディスプレイの代替として、モニター用途へも使用範囲が拡大されつつある。それに伴い、使用されるカラーフィルターに対する要求特性も変わってきている。すなわち、ノートパソコン用途では、消費電力節減のために透過率の高いものが要望されたが、モニターは通常、電源コンセントから常時電力を確保できるため、透過率よりも、画像の濃さ及び鮮やかさが要求されることが多い。こうした画像の濃さや鮮やかさに対しては、樹脂組成物中の顔料成分の配合割合を高くして対応することになる。ところが、顔料成分の配合割合を高くすると、塗膜の硬化性に寄与する成分、例えば多官能アクリレート成分などの配合量が相対的に減少して、塗膜が十分に硬化しにくくなる。その結果、塗膜とガラス基板との密着性が低下して、現像時に画素の欠けや剥離などが生じやすくなるという問題点が顕在化してきた。

【0005】また、ブラックマトリックスの形成に使用される黒色顔料を含有する黒色樹脂組成物の場合も、遮光率をより高めることへの要求が強まる傾向にあり、樹脂組成物中の黒色顔料の含有量を高く設定せざるをえない状況になってきた。その結果、三原色画素に相当する顔料を含有するレジスト組成物と同様、硬化性に寄与する多官能アクリレート成分等の配合割合が相対的に小さくなって、塗膜が十分に硬化しにくくなり、塗膜とガラス基板との密着性が低下して、現像時に画素の欠けや剥離などが生じやすくなるという問題点が顕在化してきている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂組成物中の顔料濃度が高くなり、硬化に寄与する多官能アクリレート成分等の量が相対的に減少して、塗膜の十分な硬化性が得られにくくなった場合でも、塗膜とガラ

ス基板との間の十分な密着性を保持し、現像時に画素の欠けや剥離が生じにくい着色感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究を行った結果、顔料、バインダー樹脂、光重合性モノマー及び光重合開始剤とともに、特定構造を有するシランカップリング剤を少量含有させることにより、優れた結果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(A) 顔料、(B) カルボキシル基含有共重合体、

(C) 光重合性モノマー、(D) 光重合開始剤、(E) アミン系シランカップリング剤、及び(G) 溶剤の各成分を含有する着色感光性樹脂組成物を提供するものである。この組成物は通常、成分(E)以外のシランカップリング剤を含有する必要はない

【0009】一般に基板との密着性を向上させるため、樹脂組成物にシランカップリング剤を添加することは、シランカップリング剤メーカーのカタログ等にも記載されているところである。これに対して本発明は、多岐に渡るシランカップリング剤のなかでも、アミン系のシランカップリング剤が、着色感光性樹脂組成物から得られる塗膜のガラス基板への密着性向上に特に優れた効果を示すことを見出した点に大きな特徴がある。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の着色感光性樹脂組成物は、主に顔料分散レジストとして使用されるもので、溶剤中に顔料(A)が分散され、さらにバインダー樹脂と呼ばれるカルボキシル基含有共重合体(B)、光重合性モノマー(C)及び光重合開始剤(D)、また任意にその他の添加剤が、溶解又は分散されており、さらに少量のアミン系シランカップリング剤(E)がそこに配合されている。

【0011】顔料(A)は、顔料分散レジストに通常用いられる有機顔料又は無機顔料であることができる。無機顔料としては、金属酸化物や金属錯塩のような金属化合物が挙げられ、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモンなどの金属の酸化物又は複合金属酸化物が挙げられる。また、有機顔料として具体的には、カラーインデックス (Colour Index) (The Society of Dyers and Colourists 出版) で、ピグメント (Pigment) に分類されている化合物が挙げられる。これらの顔料は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。より具体的には、以下のようなカラーインデックス (C. I.) 番号の化合物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0012】C. I. ピグメントイエロー 20, 24, 31, 53, 83, 86, 93, 94, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 13

9, 147, 148, 153, 154, 166 及び 173 ;

C. I. ピグメントオレンジ 13, 31, 36, 38, 40, 42, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65 及び 71 ;

C. I. ピグメントレッド 9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 176, 177, 180, 192, 215, 216, 224, 242 及び 254 ;

C. I. ピグメントバイオレット 14, 19, 23, 29, 32, 33, 36, 37 及び 38 ;

C. I. ピグメントブルー 15 (15:3, 15:4, 15:6 など), 21, 22, 28, 60 及び 64 ;

C. I. ピグメントグリーン 7, 10, 15, 25, 36 及び 47 ;

C. I. ピグメントブラウン 28 ;

C. I. ピグメントブラック 1 及び 7 など。

【0013】顔料(A)は、着色感光性樹脂組成物中の全固形分量を基準に、一般には15~60重量%、好ましくは20~55重量%の範囲で用いられる。特に本発明の組成物は、顔料濃度の高い範囲、具体的には、着色感光性樹脂組成物中の全固形分量を基準に30重量%を超える量の顔料、さらには35重量%以上の顔料を含有する組成物に対して、高い効果が発揮される

【0014】バインダー樹脂は、未露光塗膜にアルカリ現像性を付与し、また顔料の分散媒として作用するものであり、本発明では、かかるバインダー樹脂として、カルボキシル基含有共重合体(B)が用いられる。カルボキシル基含有共重合体は、例えば、カルボキシル基含有モノマーと、それに共重合が可能な他のモノマーとの共重合によって得ることができる。

【0015】カルボキシル基含有モノマーは、例えば、不飽和モノカルボン酸や不飽和ジカルボン酸など、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸であることができ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。また、これらのカルボキシル基含有モノマーに共重合が可能なモノマーは、重合性不飽和結合を有する化合物である。具体的には、スチレンや α -メチルスチレン、ビニルトルエンのような芳香族ビニル化合物、メチル(メタ)アクリレートやエチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートのような不飽和カルボン酸エステル、アミノエチルアクリレートのような不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル、グリシジル(メタ)アクリレートのような不飽和カルボン酸グリシジルエステル、酢酸ビニルやプロピオン酸ビニルのようなカルボン酸ビニルエステル、(メタ)アクリロニトリルや α -クロロアクリロニトリルのようなシアン化ビニル化合物などが挙げられる。これらのモノマーも、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて

用いることができる。

【0016】さらに、不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸グリシジルエステルとを共重合させて得られる共重合体のグリシジル基に不飽和カルボン酸を付加させたもの、スチレンと無水マレイン酸とを共重合させて得られる共重合体の無水マレイン酸由来部分に2-ヒドロキシエチルアクリレートを付加させたものなど、ポリマー側鎖に光重合性の不飽和基を有するものも、カルボキシル基含有共重合体(B)として使用できる。

【0017】これらのカルボキシル基含有共重合体(B)において、カルボキシル基含有モノマー単位は、モノマー全体に対し、好ましくは10～50重量%、より好ましくは15～40重量%の範囲で存在する。ここでいうカルボキシル基含有モノマー単位の量とは、カルボキシル基含有共重合体がカルボキシル基含有モノマーと他のモノマーとの共重合体である場合は、そのうちのカルボキシル基含有モノマーの量を意味し、同共重合体がポリマー側鎖に光重合性の不飽和基を有するものである場合は、最終的にカルボキシル基として残るモノマー単位を意味する。後者についてさらに具体的に説明すると、例えば、不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸グリシジルエステルとを共重合させて得られる共重合体のグリシジル基に不飽和カルボン酸を付加させたものでは、最後にグリシジル基に反応させる不飽和カルボン酸は、エステルの形でポリマー主鎖に結合するので、最初に不飽和カルボン酸グリシジルエステルと共重合される不飽和カルボン酸の単位のみが、カルボキシル基含有モノマー単位に該当する。また、スチレンと無水マレイン酸とを共重合させて得られる共重合体の無水マレイン酸由来部分に2-ヒドロキシエチルアクリレートを付加させたものでは、無水マレイン酸由来部分が開環してカルボキシル基を生ずるので、この無水マレイン酸由来の単位が、カルボキシル基含有モノマー単位に該当する。

【0018】カルボキシル基含有共重合体(B)の好ましい例としては、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体、メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、メチルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体などが挙げられる。これらのカルボキシル基含有共重合体は、ポリスチレン換算重量平均分子量が5,000～400,000の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは20,000～300,000の範囲の重量平均分子量を有する。カルボキシル基含有共重合体(B)は、着色感光性樹脂組成物中の全固形分量を基準に、一般には5～90重量%、好ましくは20～70重量%の範囲で含有される。

【0019】光重合性モノマー(C)は、光及び光重合開始剤の作用によってラジカル重合に代表される連鎖重合を起こす化合物であり、一般には重合性炭素-炭素不飽和結合を有する化合物がこれに該当する。このモノマ

ー(C)は、単官能モノマーの他、2官能、その他の多官能モノマーであることができる。ラジカル重合性の単官能モノマーとして具体的には、ノニルフェニルカルビトールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。また、ラジカル重合性の2官能モノマーとして具体的には、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのビス(アクリロイロキシエチル)エーテル、3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、ラジカル重合性のその他の多官能モノマーとして具体的には、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。なかでも、2官能以上の多官能モノマーが好ましく用いられ、場合によってはこれに単官能モノマーを組み合わせて用いることもできる。

【0020】また、ビニルエーテル基やプロペニルエーテル基に代表されるカチオン重合性の官能基を有する光重合性モノマーを使用することもできる。カチオン重合性モノマーの具体例としては、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、4-(1-プロペニルオキシメチル)-1, 3-ジオキサラン-2-オン(メーカー表示の化学名は“プロペニルエーテルプロピレンカーボネート”、ISPインベストメント社製の“RAPI-CURE PEPC”)などが挙げられる。

【0021】これらの光重合性モノマー(C)は、それぞれ単独で用いることも、また2種以上組み合わせて用いることもできる。その量は、カルボキシル基含有共重合体(B)及び光重合性モノマー(C)の合計100重量部に対して、一般には0.1～80重量部の範囲、好ましくは1～60重量部の範囲である。

【0022】次に光重合開始剤(D)について説明すると、光重合性モノマー(C)の種類に応じて、光ラジカル重合開始剤や光カチオン重合開始剤から適当なものを選択して、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いられたい。例えば、光ラジカル重合性のモノマーを成分

(C)とした場合は、光重合開始剤(D)として、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系、その他の開始剤を用いることができる。より具体的には、以下のような化合物を挙げることができる。

【0023】(a) アセトフェノン系開始剤

ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパン-1-オンのオリゴマーなど。

【0024】(b) ベンゾイン系開始剤

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなど。

【0025】(c) ベンゾフェノン系開始剤

ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4'-テトラ(*tert*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンなど。

【0026】(d) チオキサントン系開始剤

2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントンなど。

【0027】(e) その他の開始剤

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 2'-ビス(*o*-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアントラキノン、ベンジル、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、フェニルグリオキシル酸メチル、チタノセン化合物など。

【0028】さらに、*s*-トリアジン系の光重合開始剤は、光ラジカル重合及び光カチオン重合の両方を開始することができる。したがって、光ラジカル重合性モノマー及び光カチオン重合性モノマーの両方を成分(C)とする場合に、このような*s*-トリアジン系の光重合開始剤を用いることができるのはもとより、光ラジカル重合性モノマー又は光カチオン重合性モノマーのいずれか一方のみを成分(C)とする場合にも、*s*-トリアジン系の光重合開始剤を用いることができる。*s*-トリアジン系光重合開始剤は、通常ハロメチル基を有し、例えばクロロメチル基、特にトリクロロメチル基を有するのが有利である。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

【0029】2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、

2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシナフチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-ビペロニル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシスチリル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エチル]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(フラン-2-イル)エチル]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エチル]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3, 4-ジメトキシフェニル)エチル]-1, 3, 5-トリアジンなど。

【0030】光カチオン重合性モノマーを成分(C)とする場合は、光重合開始剤(D)として、光カチオン重合を開始するものを単独で、又は光ラジカル重合を開始するものと組み合わせて使用する。光カチオン重合開始剤には、上記の*s*-トリアジン系化合物のほか、芳香族スルホニウム塩や芳香族ヨードニウム塩のようなオニウム塩、鉄アレーン錯体化合物などが包含される。

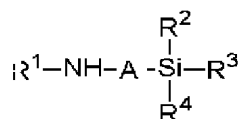
【0031】また、光重合開始剤に光開始助剤を組み合わせて用いることもできる。光開始助剤の具体例としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、安息香酸2-ジメチルアミノエチル、N, N-ジメチルパラトルイジン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(通称ミヒラーズケトン)、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、9, 10-ジメトキシアントラセン、2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9, 10-ジエトキシアントラセンなどが挙げられる。これら光開始助剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0032】光重合開始剤(D)は、感光性樹脂組成物中のカルボキシル基含有共重合体(B)及び光重合性モノマー(C)の合計100重量部に対して、一般には0.1~50重量部の範囲で、好ましくは1~30重量部の範囲で含有される。また、光重合開始剤(D)に加えて光開始助剤を用いる場合は、光重合開始剤(D)と光開始助剤の合計量が上記の範囲となるようにするのが好ましい。

【0033】本発明では、以上のような顔料(A)、カルボキシル基含有共重合体(B)、光重合性モノマー(C)及び光重合開始剤(D)に加えて、アミン系シランカップリング剤(E)を少量配合する。ここで用いるアミン系シランカップリング剤とは、シランSiH₄の

水素のうち一つを有機官能性基で、残りの二つ又は三つを加水分解性基で、そしてもう一つ残る場合はそれを非官能性の有機基で置換した化合物であって、かつ分子内、一般には上記の有機官能性基に、アミノ基を有するものを意味する。このアミノ基は通常、1級又は2級である。かかるアミン系シランカップリング剤として、典型的には次式で示されるものを挙げることができる。

【0034】



【0035】式中、Aは途中にイミノ(—NH—)が介在してもよいアルキレンを表し、R¹は水素又は1価の炭化水素残基を表し、R²及びR³は互いに独立に低級アルコキシを表し、R⁴は低級アルキル又は低級アルコキシを表す。Aで表されるアルキレンは、途中にイミノが介在するときも含めて、合計炭素数2〜8程度であることができ、R¹で表される1価の炭化水素残基は、低級アルキル、シクロアルキル、フェニルなどであることができる。また低級アルキル及び低級アルコキシは、それぞれ炭素数1〜4程度であることができる。

【0036】アミン系シランカップリング剤の具体例としては、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。これらのアミン系シランシランカップリング剤は、溶剤(G)を含む着色感光性樹脂組成物の全重量を基準に、一般には10〜5,000 ppmの範囲で、好ましくは30〜3,000 ppmの範囲で配合される。

【0037】溶剤(G)は、この分野で用いられる各種のものであることができる。具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルのようなエチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルのようなジエチレングリコールジアルキルエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートのようなエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテートのようなプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような

芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、アセトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンのようなケトン類；エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、グリセリンのようなアルコール類；3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチルのようなエステル類；γ-ブチロラク톤のような環状エステル類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種類以上混合して用いることができる。溶剤の使用量は、それを含む着色感光性樹脂組成物全体の量を基準に、好ましくは60〜90重量%、より好ましくは70〜85重量%である。

【0038】本発明の着色感光性樹脂組成物はまた、必要に応じて、充填剤、他の高分子化合物、界面活性剤(顔料分散剤)、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤などの添加剤を含有することもできる。充填剤として具体的には、ガラス、シリカ、アルミナなどが、他の高分子化合物として具体的には、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピルアルキルアクリレートなどが、それぞれ挙げられ、界面活性剤(顔料分散剤)としては、ノニオン系、カチオン系、アニオン系などの各種のものが用いられ、酸化防止剤として具体的には、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどが、紫外線吸収剤として具体的には、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノンなどが、また凝集防止剤として具体的には、ポリアクリル酸ナトリウムなどが、それぞれ挙げられる。

【0039】本発明の着色感光性樹脂組成物は、例えば以下のようにして調製できる。すなわち、顔料(A)を予め溶剤(G)と混合し、顔料の平均粒子径が0.2 μm以下程度となるまで、ビーズミルなどを用いて分散させる。この際、必要に応じて分散剤が使用され、またカルボキシル基含有共重合体(B)の一部又は全部が配合されることもある。得られた顔料分散液(ミルベース)に、カルボキシル基含有共重合体(B)の残り、光重合性モノマー(C)及び光重合開始剤(D)、必要に応じて使用されるその他の成分、さらには必要により追加の溶剤を、所定の濃度となるように添加する。そしてアミン系シランカップリング剤(E)は、上記の光重合性モノマー(C)などと一緒に添加してもよいし、他のすべての成分の配合が終わった後に添加してもよい。このようにして、目的の着色感光性樹脂組成物が得られる。

【0040】こうして調製された感光性樹脂組成物は、例えば以下のようにして基板上に塗布し、光硬化及び現像をして着色画像とすることができる。まず、この組成物を基板(通常はガラス)上にスピンコートし、加熱乾燥(プリバーク)することにより溶剤を除去して、平滑

な塗膜を得る。このときの塗膜の膜厚は、およそ1～2 μm 程度である。得られた塗膜に、目的の画像を形成するためのネガマスクを介して紫外線を照射する。この際、露光部全体に均一に平行光線が照射され、かつマスクと基板の正確な位置合わせが行われるよう、マスクアライナーなどの装置を使用するのが好ましい。さらにこの後、硬化の終了した塗膜を希アルカリ水溶液に接触させて未露光部を溶解させ、現像することにより、目的とする画像が得られる。現像後、必要に応じて150～230℃で10～60分程度の後硬化（ポストバーク）を施すこともできる。

【0041】パターンニング露光後の現像に使用する現像液は、通常、アルカリ性化合物と界面活性剤を含む水溶液である。アルカリ性化合物は、無機及び有機のアルカリ性化合物のいずれでもよい。無機アルカリ性化合物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、アンモニアなどが挙げられる。また、有機アルカリ性化合物の具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エタノールアミンなどが挙げられる。これらの無機及び有機アルカリ性化合物は、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。アルカリ現像液中のアルカリ性化合物の好ましい濃度は、0.01～10重量%の範囲であり、より好ましくは0.03～5重量%である。

【0042】また界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及びアニオン系界面活性剤のいずれでもよい。ノニオン系界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、その他のポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン／オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン

アルキルアミンなどが挙げられる。アニオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウムやオレイルアルコール硫酸エステルナトリウムのような高級アルコール硫酸エステル塩類、ラウリル硫酸ナトリウムやラウリル硫酸アンモニウムのようなアルキル硫酸塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムやドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウムのようなアルキルアリールスルホン酸塩類などが挙げられる。カチオン系界面活性剤の具体例としては、ステアリルアミン塩酸塩やラウリルトリメチルアンモニウムクロライドのようなアミン塩又は第四級アンモニウム塩などが挙げられる。これらの界面活性剤は、それぞれ単独で用いることも、また2種以上組み合わせて用いることもできる。アルカリ現像液中の界面活性剤の濃度は、通常0.01～10重量%の範囲、好ましくは0.05～8重量%、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0043】以上のような感光性樹脂液の塗布、乾燥、得られる乾燥塗膜へのパターンニング露光、そして現像という各操作を経て、感光性樹脂組成物中の顔料の色に相当する画素が得られ、さらにこれらの操作を、カラーフィルターに必要とされる色の数だけ繰り返すことにより、カラーフィルターが得られる。すなわち、カラーフィルターは通常、赤、緑及び青の各画素を基板上に配置したものであるが、ある色に相当する顔料を含む本発明の着色感光性樹脂組成物を用いて上記の操作を行うことにより、その色の画素を得、他の色についても所望の色に相当する顔料を含む本発明の着色感光性樹脂組成物を用いて同様の操作を行い、三色の画素を基板上に配置することができる。もちろん、三色のうちいずれか一色又は二色にのみ、本発明の着色感光性樹脂組成物を適用することも可能である。また、遮光層であるブラックマトリックスの形成に、黒色顔料を含む本発明の着色感光性樹脂組成物を用いることもできる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0045】実施例1～3及び比較例1～8代表例として、緑色の感光性樹脂組成物を調製し、評価した実施例及び比較例を示す。ここで用いた感光性樹脂組成物の組成は、表1のとおりである。

【0046】

【表1】

(A) 顔料：C. I. ピグメントグリーン 36	4.95部
C. I. ピグメントイエロー 150	4.04部
(B) カルボキシル基含有共重合体	4.24部
ベンジルメタクリレート／メタクリル酸の重量比80／20の共重合体	
(ポリスチレン換算重量平均分子量 25,000)	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
G 0 3 F	7/028	G 0 3 F	7/028
	7/033		7/033

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA14 AB13 AC01 AD01
BC12 BC14 BC31 BC34 BC43
BC52 BC53 CB43 CC03 CC06
CC12
2H048 BA02 BA45 BA48 BB02